

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2501663 号

(45) 発行日 平成8年(1996)5月29日

(24) 登録日 平成8年(1996)3月13日

(51) Int. C.I. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K	3/00	1 0 4	C 0 9 K	3/00 1 0 4 Z
C 0 9 C	1/04	P A E	C 0 9 C	1/04 P A E
		P A F		P A F
// C 0 8 K	9/02	K C N	C 0 8 K	9/02 K C N
	9/04	K C P		9/04 K C P
請求項の数 3				
(全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平2-501261

(86) (22) 出願日 平成1年(1989)11月20日

(65) 公表番号 特表平4-506674

(43) 公表日 平成4年(1992)11月19日

(86) 国際出願番号 PCT/US89/05186

(87) 国際公開番号 WO90/06974

(87) 国際公開日 平成2年(1990)6月28日

(31) 優先権主張番号 284,628

(32) 優先日 1988年12月15日

(33) 優先権主張国 米国(USA)

前置審査

(73) 特許権者 999999999

カーマギーケミカルコーポレーション

アメリカ合衆国 73125 オクラホマ州,  
オクラホマシティ, カーマギーセンター(番地なし)

(72) 発明者 ブランド, ジョン アール.

アメリカ合衆国73132 オ克拉ホマ州オクラホマシティ, シンディロード 8901

(72) 発明者 ブラウンブリッジ, トマス アイ.

アメリカ合衆国73132 オ克拉ホマ州オクラホマシティ, ウッドリッジ アベニュー  
ー 7140

(74) 代理人 弁理士 浅村皓(外3名)

審査官 藤原浩子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】紫外線吸収性組成物の製法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】顔料用酸化亜鉛の芯に、二つの異なる水和金属酸化物の明確に別々な被覆を上に付着させた粒子からなる紫外線吸収性の組成物を製造する方法において、  
水性スラリーで、被覆されていない顔料用酸化亜鉛芯粒子を該水性スラリーの全重量に基づき5～50重量%含有するスラリーを形成し、  
前記水性スラリーを60℃～95℃の上昇させた温度へ加熱し、  
前記加熱したスラリーへ鉛酸を同時に添加することにより前記加熱したスラリーのpHを約9.0の値に維持しながら、第一の水和金属酸化物前駆物質化合物を前記加熱スラリーに添加し、前記顔料用酸化亜鉛芯粒子の上に第一水和金属酸化物の第一被覆を付着させ、

2

前記第一水和金属酸化物被覆顔料酸化亜鉛芯粒子の前記加熱されたスラリーのpHを、前記鉛酸を更に添加することにより6.5以下の値へ調節し、  
前記第一水和金属酸化物被覆顔料酸化亜鉛芯粒子の前記加熱されたスラリーへ、該加熱したスラリーのpHを該スラリーへ前記鉛酸を同時に添加することにより6.5以下に維持しながら、第二水和金属酸化物前駆物質化合物を添加し、前記第一水和金属酸化物被覆顔料酸化亜鉛芯粒子の上に第二水和金属酸化物の第二被覆を付着させ、それによって顔料用酸化亜鉛組成物を含むスラリーを生成させ、  
前記顔料用酸化亜鉛組成物を硬化し、そして前記硬化された顔料用酸化亜鉛組成物を前記スラリーから、実質的に生成したまま回収する、  
ことからなる紫外線吸収性組成物の製造方法。

【請求項 2】硬化した顔料用酸化亜鉛組成物を含有する加熱スラリーへ、7～22個の炭素原子を有する脂肪酸、樹脂酸、及びナフテン酸からなる群から選択された飽和又は不飽和モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩と、元素の周期表のI B、II、III、IV、V、VI B、VII B及びVIIIの族から選択された金属陽イオン及び硝酸イオン、硫酸イオン及びハロゲンイオンからなる群から選択され無機陰イオン部分からなる水溶性金属塩とを添加し、前記飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼の形成及び析出をその場で行わせ、前記硬化した顔料用酸化亜鉛組成物を、前記水不溶性金属石鹼を沈着させた被覆でカプセル化し、それによって顔料用酸化亜鉛芯粒子と、その上に付着した前記第一水和金属酸化物の第一被覆と、異なった第二水和金属酸化物の第二被覆と、前記飽和又は不飽和モノカルボン酸の金属石鹼の前記沈着カプセル化被覆とを有する粒子からなる硬化した顔料酸化亜鉛組成物を含むスラリーを生成させることを更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】顔料用酸化亜鉛の芯と、その上に付着させた单一の水和金属酸化物の被覆と、モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼の沈着カプセル化被覆とを有する粒子からなる紫外線吸収性組成物を製造する方法において、水性スラリーで、該スラリーの全重量に基づき5～50重量%の被覆されていない顔料用酸化亜鉛芯粒子を含む水性スラリーを形成し、そして前記スラリーを60℃～95℃の上昇させた温度へ加熱し、

前記加熱スラリーへ、水和金属酸化物前駆物質化合物を、前記顔料用酸化亜鉛芯粒子の上に被覆として前記水和金属酸化物の形成付着を行わせるのに充分な量に前記加熱スラリーのpHを維持しながら添加し、前記水和金属酸化物芯粒子を含有する前記加熱スラリーへ、7～22個の炭素原子を有する脂肪酸、樹脂酸、及びナフテン酸からなる群から選択された飽和又は不飽和モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩と、元素の周期表のI B、II、III、IV、V、VI B、VII B及びVIIIの族から選択された金属陽イオン及び硝酸イオン、硫酸イオン及びハロゲンイオンからなる群から選択された無機陰イオン部分からなる水溶性金属塩とを添加して、水和金属酸化物被覆顔料酸化亜鉛芯粒子の上に前記飽和又は不飽和モノカルボン酸のその場での形成及び沈着を行わせ、それら粒子を前記金属石鹼の沈着被覆でカプセル化し、それによって顔料酸化亜鉛の芯と、その上に付着させた水和金属酸化物の被覆と、前記飽和又は不飽和モノカルボン酸の金属石鹼のカプセル化被覆とを有する粒子からなる組成物を含むスラリーを生成させ、そして、前記組成物を実質的に生成したまま回収する、ことからなる紫外線吸収性組成物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 技術分野

本発明は、重合体樹脂組成物中の紫外線吸収剤として

用いるのに適した被覆された顔料組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、(i) 被覆されていない顔料用酸化亜鉛の芯の上に1つ以上の被覆を付着させた粒子からなる紫外線吸収性の顔料組成物、(ii) それらの製造方法、及び(iii) 紫外線に対し安定化するのに有効な量のそれら顔料組成物を含有する重合体樹脂組成物に関する。

#### 背景技術

背景技術、米国特許第1,946,055号、第2,068,066号、10 第2,785,990号、及びSE特許第219,239号、は、脂肪酸又は他の有機誘導体を酸化亜鉛顔料粒子と組合せて使用することを示している。紫外線(UV)は、太陽の如き自然発生源からきたものでも、或はインテリア照明の如き人工的発生源からきたものでも、重合体樹脂材料の物理的及び化学的な両方の劣化或は崩壊を促進することが広く知られている。例えば、紫外線はポリエチレン及びポリプロピレンの如きポリオレフィン樹脂の光劣化、ポリ(塩化ビニル)の如きポリハロゲン化ビニルの脱ハロゲン化水素、及びポリスチレンの如きポリビニル芳香族樹脂の脆弱化を起こすことが知られている。

これら及び他の重合体樹脂材料を紫外線の有害な影響から保護するために、種々の商業的紫外線吸収性添加剤が開発してきた。これらの商業的紫外線吸収性添加剤は、一般に紫外線を直接吸収するか、又はこの特定の光エネルギーを重合体樹脂の分子間エネルギー過程により無害に消失させることにより重合体樹脂材料への保護を与える。

主に最も広く用いられている商業的紫外線吸収性添加剤は、有機的性質をもち、典型的には五つの基本的範疇に分けることができる。これらの群は、(1) ヒドロキシベンゾフェノン、(2) ヒドロキシフェニルベンゾトリシアゾール、(3) サリチレート、(4) アリール置換アクリレート、及び(5) アミノベンソエートである。用いられている他の種々の紫外線吸収剤には、種々のニッケルキレート、ニッケル錯体及び種々の芳香族化合物のニッケル塩が含まれる。

重合体樹脂材料に紫外線安定性を与える添加剤として有用であることが知られている一つの無機材料は、顔料金属酸化物である二酸化チタンである。米国特許第4,61 40 9,957号明細書には、例えば顔料二酸化チタンは固体ポリ(塩化ビニル)樹脂に添加でき、これらの特定の樹脂に基づく配合物に適切な着色性を与えるのみならず、それから作られた製品に後の紫外線に曝された時生ずる顕著な色の変化を防ぐことができる記載されている。しかし、この特許によれば、そのような配合物に二酸化チタンを用いることに伴われる問題は、その高い不透明性及び着色力のため、そのような配合物からは白色又はパステルカラーの製品しか作ることができないことがある。多量の着色剤を添加するか又は顔料の濃度を減少させることによって一層暗い色調又は色のものを得る

ことができるが、そのような方法はそのような配合物のコストを増大させるか、又はそれから作られた最終製品の紫外線安定性を減ずることになるだけである。

上記記載から、多くの異なった紫外線吸収性添加剤が種々の重合体樹脂材料に紫外線安定性を与るために用いられてきたことは明らかであるが、上述の有機物質よりもコストが低く、二酸化チタンのような無機物質に伴われる欠点を解消することができる紫外線吸収剤に対する必要性が依然として存在する。本発明の紫外線吸収性顔料組成物はこの要求を満たすものである。

#### 本発明の要約

本発明は、紫外線によって劣化を受けやすい重合体樹脂から製造された製品に保護を与えることができる顔料組成物に関する。特に本発明は、被覆されていない顔料用酸化亜鉛の芯で、該芯の上に(a)飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼、(b)少なくとも二つの異なった水和金属酸化物の明確に別れた被覆、及び任意的なものとして、飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼の別のカプセル化被覆、又は(c)単一の水和金属酸化物の被覆及び飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼のカプセル化被覆である、被覆を予め定められた量付着させた芯を有する粒子からなる紫外線吸収性の化学的に不活性な顔料組成物に関する。

本発明は、更に上記顔料組成物を製造するための方法に関する。飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼の被覆を被覆されていない顔料酸化亜鉛芯粒子の上に直接付着させることに関し、顔料酸化亜鉛のスラリーを先ず形成し、上昇させた温度へ加熱する。飽和又は不飽和モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩及び水溶性金属塩を次にスラリーへ添加し、スラリー中の顔料酸化亜鉛芯粒子の上にモノカルボン酸の水不溶性金属石鹼の被覆を形成沈着させる。得られたモノカルボン酸金属石鹼被覆顔料酸化亜鉛生成物を最後にスラリーから回収し、本発明の組成物とする。

被覆されていない顔料酸化亜鉛芯粒子に、少なくとも二つの異なった水和金属酸化物の明確に別々になった被覆、及び任意的なものとして飽和又は不飽和モノカルボン酸の金属石鹼の更に別のカプセル化被覆を上に付着したものからなる組成物の製造に関し、この場合も顔料酸化亜鉛芯粒子の水性スラリーを最初に形成し、この水性スラリーを上昇させた温度へ加熱し、もし必要なら、その加熱したスラリーのpHを約9.0の値へ調節する。加熱スラリーのpHを約9.0の値に維持しながら、最初の水和金属酸化物前駆物質化合物の溶液を加熱スラリーに添加し、酸化亜鉛芯粒子の上に第一水和金属酸化物の被覆を付着させる。この付着が完了した後、加熱スラリーのpHを少なくとも約6.5以下の値へ調節し、このpH値を維持しながら、第二の水和金属酸化物前駆物質の溶液をスラリーへ導入し、第一水和金属酸化物を被覆した酸化亜鉛

芯粒子の上に第二水和金属酸化物の被覆を付着させる。得られた水和金属酸化物被覆顔料酸化亜鉛生成物をこの時にスラリーから回収するか、又は任意的なものとして飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼からなる更に別の被覆でカプセル化する。この任意的態様として、飽和又は不飽和モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩と水溶性金属塩を加熱スラリーへ導入すると、それらは反応して、水和金属酸化物被覆酸化亜鉛芯粒子の上に水不溶性金属石鹼のカプセル化被覆を形成沈着する。

被覆された顔料酸化亜鉛芯粒子に、単一の水和金属酸化物の被覆及び飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼のカプセル化被覆を上に付着させたものからなる本発明の組成物の製造に関し、これらの組成物は、上に記述した二つの異なった水和金属酸化物の明確に別々になった被覆を有する組成物の場合と実質的に同じやり方で製造される。一つの水和金属酸化物被覆と金属石鹼のカプセル化被覆しか持たない組成物の製造は、その单一の水和金属酸化物被覆の付着が完了した後、飽和又は不飽和モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩反応物と水溶性金属塩反応物とを直接加熱スラリーへ添加する点で、上記方法とは異なっている。

本発明は、更に紫外線で劣化する重合体樹脂成分の外に、ここに開示し記述する被覆された顔料酸化亜鉛組成物を紫外線に対する安定化に有効な量含む紫外線安定化重合体樹脂組成物に関する。

本発明の紫外線吸収性で被覆された顔料組成物は、紫外線劣化性重合体樹脂材料に最も普通に用いられている有機又は無機紫外線吸収性添加剤の完全な又は部分的代替物として適したものにする独特な性質を合わせもっている。これに関し、本発明の顔料組成物は、ポリ(塩化ビニル)樹脂系配合物に重要な紫外線吸収性添加剤として最も普通に用いられている顔料二酸化チタンに対する完全な又は部分的代替物として適している。例えば、ポリ(塩化ビニル)樹脂系配合物中に配合すると、それから作られた製品は、二酸化チタンによって与えられるものと実質的に同じ優れた紫外線安定性も維持することが見出だされている。

#### 本発明の詳細な記述

本発明によれば、被覆されていない顔料酸化亜鉛芯の上に一つ以上の材料の被覆を付着させた粒子からなる新規な顔料組成物が与えられる。顔料酸化亜鉛芯粒子は、この材料を製造するのに用いられているどのような慣用的方法によって製造されたどのような顔料酸化亜鉛からなっていてもよい。二つのそのような既知の広く用いられている方法には、例えば直接(又はアメリカ)法及び間接(又はフランス)法が含まれる。両方の方法共、気相で亜鉛を酸化することを含んでいる。これらの方法は、前者の方法では焙焼亜鉛精鉱の炭素還元及び得られた亜鉛蒸気の酸化が同時に進行されるのに対し、後者の

方法では蒸気状亜鉛を先ず凝縮して、亜鉛スラブとして普通呼ばれているものを形成させ、それを次に再び気化して次の酸化を行なう点で互いに異なっている。本発明の一つの態様を構成する新規な顔料組成物を製造するのに用いられる顔料酸化亜鉛を製造するための上記直接及び間接的方法についての一層詳細な記述は、カーカー・オスマー・エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology) 、第2版 (1968) 、第22巻、第589頁～第593頁に見ることができる (それらの教示は全体的にここに入れてある)。

本発明の被覆された顔料酸化亜鉛組成物を製造するのに用いられる顔料酸化亜鉛芯粒子は、種々の粒径及び粒子形態で商業的に入手できる。典型的には、顔料酸化亜鉛芯粒子は針状及び球状の両方の形態で入手することができ、約0.01～約10.0μの範囲の平均粒径を有する。特に良好な結果は、これらの酸化亜鉛芯粒子が約0.1～約0.4μの範囲の平均粒径を有する場合に得ることができるものである。

上述の如く顔料酸化亜鉛芯粒子はその上に一つ以上の被覆が付着される。そのような被覆は、(a) 飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼を沈着させた被覆、(b) 少なくとも二つの異なる水和金属酸化物の明確に別々な被覆、又は(c) 単一の水和金属酸化物の被覆及び飽和又は不飽和モノカルボン酸の不水溶性金属石鹼のカプセル化被覆からなる。二つの異なる水和金属酸化物の明確に別々な被覆を有する顔料酸化亜鉛芯粒子に関し、そのような粒子は、下に記述するように、飽和又は不飽和モノカルボン酸の金属石鹼の更に別のカプセル化被覆が上に付着されていてもよい。

広義には、本発明の組成物を製造するのに有用な飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼には、水溶性金属塩と、飽和又は不飽和モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩との反応により製造された水不溶性金属石鹼が含まれる。一般に、顔料酸化亜鉛芯粒子の上の水不溶性金属石鹼被覆を形成するのに用いられる水溶性金属塩には、元素の周期表のI B、II、III、IV、V、VI B、VII B及びVIIIの族から選択された重金属の金属陽イオン、及び硝酸イオン、硫酸イオン及びハロゲンイオンからなる群から選択された無機陰イオン部分を含む金属塩が含まれるであろう。有用な水溶性金属塩の代表的な例には、硝酸銅、塩化銅、塩化カルシウム、硝酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸マグネシウム、硝酸ニッケル、塩化コバルト等が含まれるが、それらに限定されるものではない。特に良好な結果は、硫酸亜鉛及び塩化カルシウムの水溶性金属塩を用いて、種々の飽和及び不飽和モノカルボン酸、特にステアリン酸及び樹脂酸の対応する水不溶性亜鉛及びカルシウム石鹼の被覆を生成及び付着させることにより達成されている。

前述の金属 (又は重金属) 塩との反応によって水不溶性金属石鹼の今まで記述してきた被覆を製造するのに用いられるモノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩に関し、一般にこれらは約7～約22個の炭素原子を有する脂肪酸、樹脂酸及びナフテン酸からなる群から選択された飽和及び不飽和モノカルボン酸のナトリウム及びカリウム塩からなるであろう。特に有用なアルカリ金属塩は脂肪酸及び樹脂酸 (即ち、クラフト紙工業で副産物として生ずるトール油又は松の木の含油樹脂中に存在するロジン中に見出だされる酸) のナトリウム及びカリウム塩である。そのようなアルカリ金属塩の代表的な例には、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の如き不飽和脂肪酸；トール油中の主たる酸性分であるオレイン酸及びリノール酸の如き不飽和脂肪酸；及びロジン中の主たる樹脂酸であるアビエチン酸、レボビマル酸、ピマル酸、及びポラストリン酸 (polustic acid) ；及び $\alpha$ -及び $\beta$ -ナフテン酸の如きナフテン酸；のナトリウム及びカリウム塩が含まれるが、それらに限定されるものではない。

20 被覆されていない顔料酸化亜鉛芯粒子の上に单一の被覆として直接付着されようと、或は水和金属酸化物を被覆した芯粒子の上のカプセル化被覆として付着されようと、金属石鹼の被覆は芯粒子の上に、それら粒子の水性スラリー中でその場で容易に形成し、沈着させることができる。本発明のこの態様では、水性スラリーは、水の如き水性媒体中に被覆していない顔料用酸化亜鉛芯粒子、又は水和金属酸化物を被覆した顔料用酸化亜鉛芯粒子を分散させることにより調製される。典型的にはスラリーは約5～約50重量%の固体を含むように調製される。更に、顔料酸化亜鉛芯粒子を高度に分散した状態に維持するため、下に記述するような種類及び量で分散剤をスラリーへ添加してもよい。

スラリーは一度び形成されたならば、上昇させた温度へ加熱し、次にこの上昇させた温度に、モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩反応物と水溶性金属塩反応物とをスラリーへ添加し、芯粒子の上に水不溶性金属石鹼を形成沈着させる間維持する。典型的にはスラリーは約60℃～約95℃の範囲の上昇させた温度へ加熱し、その温度に維持されるであろう。一般に、モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩反応物及び水溶性金属塩反応物は、化学量論的割合で、顔料酸化亜鉛芯粒子の重量に基づき約0.1～約10重量%、好ましくは約0.5～約5重量%の範囲の希望の水不溶性金属石鹼の被覆を与えるのに充分な量で加熱スラリーへ添加されるであろう。

顔料酸化亜鉛芯粒子上への金属石鹼の形成及び沈着が完了した後、スラリーを少なくとも約15分間上昇させた反応温度に維持し、金属石鹼の被覆を硬化させる。硬化後、被覆された顔料酸化亜鉛を水性媒体から分離し、洗浄して酸化亜鉛に付着していた可溶性塩を除去し、乾燥し、慣用的方法により最終的分粒にかける。得られた顔

料生成物は、本発明の紫外線吸収性の被覆された顔料酸化亜鉛組成物である。

上に記述した如く、金属石鹼の被覆の代わりに、顔料酸化亜鉛芯粒子の上に、例えばシリカ、チタニア、アルミナ、及びジルコニアの如き少なくとも二つの異なった水和金属酸化物の明確に別々になった被覆を付着させてよい。本発明の特に有用な被覆された顔料酸化亜鉛生成物は、酸化亜鉛芯粒子の上に緻密な無定形シリカの第一被覆及びその第一被覆の上に沈殿させたアルミナの第二被覆を付着させたものからなる顔料酸化亜鉛生成物であることが見出されている。これらの明確な別々の被覆を与えるのに有用なシリカ及びアルミナ源、及びそれらを被覆されていない酸化亜鉛芯粒子上に形成付着させるのに用いられる方法は、本発明の別の態様に関連して下に記述する。一般に、酸化亜鉛芯粒子の上の緻密な無定形シリカ第一被覆として付着されるシリカの量は、顔料酸化亜鉛芯粒子の重量に基づき約0.1～約25重量%、好ましくは約1～約15重量%の範囲にあるであろう。シリカを被覆した顔料酸化亜鉛芯粒子の上の第二被覆として付着される沈殿アルミナの量は、最終顔料組成物の分離及び回収を容易にし、下に記述する重合体樹脂組成物中への最終顔料組成物の分散を容易にするのに充分な量であるのが典型的であろう。一般に、そのような量は、酸化亜鉛芯粒子の重量に基づき約0.5～約10.0重量%の範囲にあり、約1～約4重量%の範囲の量が最も好ましい。

本発明の更に別の態様として、上記水和金属酸化物を被覆した顔料酸化亜鉛組成物を製造するための方法も与えられる。シリカ及びアルミナの被覆を付着させることに関連して特にここに記述する本発明のこの態様により、水の如き水性媒体中に被覆されていない顔料用酸化亜鉛芯粒子を約5～約50重量%の固体を含むスラリーを生じさせるのに充分な量で分散させることにより先ず水性スラリーを調製する。更に、顔料酸化亜鉛芯粒子を高度に分散した状態に維持するため、水性媒体に可溶性の分散剤をスラリーに添加してもよい。有用な分散剤の代表的な例には、下に記述する水溶性アルカリ金属珪酸塩化合物の外、ヘキサメタ磷酸ナトリウム、ポリ磷酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の如き他の水溶性無機化合物が含まれるが、それらに限定されるものではない。分散剤として用いるのに好ましい材料はアルカリ金属珪酸塩である。一般に、用いられる分散剤の量は僅かであり、典型的にはスラリー中に含有される酸化亜鉛芯粒子の重量の約0.01～約0.5重量%の範囲にあるであろう。

スラリーは一度び形成されたならば上昇させた温度へ加熱し、残りの工程中上昇させた温度に維持する。本発明のこの態様を実施する目的から、約60℃～約95℃の範囲の上昇させた温度が用いられる。

この点で加熱スラリーは約7.5～約9.5の範囲のpHをもつことができる。緻密な無定形シリカ被覆の付着を開始させるためには、加熱スラリーのpHが約9.0の値になる

ことが必要である。従って、加熱スラリーの初期pHが約9.0の値より低い場合には、スラリーのpHの調節が必要になるであろう。この調節は水酸化ナトリウムの如きアルカリを添加することにより達成することができる。しかし、酸化亜鉛は両性であり、従って強酸性及び強酸基性溶液の両方に容易に溶解するので、このpH調節を行なう際には注意しなければならない。スラリーの初期pHを約9.0の値へ上昇させるのに充分なだけのアルカリしか添加しないのが最も普通であろう。このpH値では、酸化亜鉛はスラリーのアルカリ性水性相によって侵食されずに、酸化亜鉛上へのシリカの沈殿及び付着が開始されるであろう。

スラリーの加熱に続き、もし必要ならば、そのpHを約9.0の値に調節した後、水溶性珪酸塩化合物を、顔料酸化亜鉛芯粒子の上に希望の量の緻密な無定形シリカ被覆を与えるのに充分な量でスラリーへ添加する。一般に、被覆中のシリカの量は、スラリー中に含まれている酸化亜鉛芯粒子の重量に基づき $\text{SiO}_2$ として計算して約0.1～約25重量%、好ましくは約1～約15重量%の範囲にあるであろう。本発明の目的から、工程の操作条件下で顔料酸化亜鉛芯粒子上に付着させるためのシリカを与えることができるどのような水溶性珪酸塩化合物でも用いることができる。好ましい水溶性珪酸塩化合物は珪酸塩ナトリウムであるのが最も普通である。しかし、上述の実質的にアルカリ性の条件下で溶液からシリカを析出することが知られている他の水溶性アルカリ金属珪酸塩を用いることもできる。

上で記述した如く、顔料酸化亜鉛芯粒子の上に析出シリカを付着させ、シリカの本質的に連続的な固体の被覆を形成する初期の期間中、加熱スラリーのpHを約9.0の値に維持することが必要である。初期付着形成期間中のこのpH値の維持は、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸等の如き適当な酸を同時ではあるが別個に添加することにより達成することができる。顔料酸化亜鉛芯粒子の上にシリカの本質的に連続的な固体被覆が付着形成されていくに従って、加熱スラリーのpHを約9.0のpH値から約10.5のpH値へ段階的に増大する仕方で上昇させる。この加熱スラリーのpHの段階的上昇は、同時ではあるが別々にスラリーへ添加される珪酸塩及び酸性成分の夫々の量を調節することにより容易に行なうことができる。

水溶性珪酸塩化合物の添加及び顔料酸化亜鉛芯粒子への緻密な無定形シリカ被覆の付着が完了した後、加熱スラリーのpHを約6.5以下のpH値、好ましくは約5.5～約6.5のpH値へ減少させるために酸添加を継続する。加熱スラリーのpHのこの低下が完了したならば、緻密な無定形シリカが被覆された顔料酸化亜鉛芯粒子の上へ沈着アルミナ被覆を与えることができる水溶性アルミニウム含有化合物の添加を開始する。水溶性アルミニウム含有化合物のこの添加中、加熱スラリーのpHを、上述の如き酸を同時ではあるが別々に添加することにより、約6.5以

下、好ましくは約5.5～6.5の前記pH値に維持する。

沈着アルミナ被覆を与えるのに有用な水溶性アルミニウム含有化合物は、性質がアルカリ性でも酸性でもよい。有用なアルミニウム含有化合物の代表的な例には、アルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム等の如き化合物が含まれるが、それらに限定されるものではない。アルミナの被覆を与えるのに有用な種々のアルミニウム含有化合物の中で、アルミン酸ナトリウムが好ましい材料である。

水溶性アルミニウム含有化合物の添加は、沈着したアルミニウムを予め定められた量含む被覆が得られるまで続ける。一般に、この添加は、スラリー中に得られる酸化亜鉛芯粒子の重量に基づき $\text{Al}_2\text{O}_3$ として計算して、約0.5～約10重量%、好ましくは約1～約4重量%の沈着アルミナを含む被覆が得られるまで継続する。

アルミニウム含有化合物の添加が完了した後、被覆された顔料酸化亜鉛をスラリーから分離し、洗浄して酸化亜鉛に付着していた水溶性塩を除去し、乾燥し、そして慣用的方法により最終的分粒にかける。得られた生成物は、本発明の紫外線吸収性の被覆された顔料酸化亜鉛組成物である。

任意的（又は別の）態様として、上述の如き水不溶性金属石鹼の更に別のカプセル化被覆を、シリカ・アルミナ被覆顔料酸化亜鉛芯粒子を加熱スラリーから分離する前に、それらの上へ付着させることができる。この水不溶性金属石鹼のカプセル化被覆は、被覆していない芯粒子に直接金属石鹼被覆を付着させる場合について上で述べた方法を用いて、シリカ・アルミナ被覆顔料酸化亜鉛芯粒子の上に付着させることができる。例えば、この態様では、シリカ・アルミナ被覆芯粒子の加熱されたスラリーへ、モノカルボン酸のアルカリ金属塩反応物と金属塩反応物を化学量論的割合で、酸化亜鉛芯粒子の重量に基づき約0.1～約10重量%、好ましくは約0.5～約5.0重量%の重量範囲の水不溶性金属石鹼のカプセル化被覆を与えるのに充分な量で添加することにより、カプセル化被覆が形成される。その時加熱スラリーを上昇させた温度（例えば、約60℃～約95℃）に、スラリー中に含まれているシリカ・アルミナ被覆顔料酸化亜鉛粒子の上に金属石鹼を形成し、沈着させるのに充分な時間維持する。沈着金属石鹼のカプセル化被覆を硬化したのに続き、得られた被覆顔料酸化亜鉛生成物を直ぐ上で述べたようやり方で回収する。

ここでも記述したように、顔料用酸化亜鉛の芯粒子の上には、例えば上述のような、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア等の水和金属酸化物の唯一つの被覆が付着されていてもよい。顔料酸化亜鉛芯粒子の上に唯一つの水和金属酸化物しか付着されていない場合、酸化亜鉛芯粒子の光触媒活性を更に減少させるため上述した如き飽和又は不飽和モノカルボン酸の水不溶性金属石鹼の更に別のカプセル化被覆をその芯粒子の上に付着させる

ことになるであろう。この特別な態様に関し、特に有用な被覆された顔料酸化亜鉛生成物は、酸化亜鉛芯粒子の上に緻密な無定形シリカの被覆及びステアリン酸亜鉛又はロジン酸カルシウムのカプセル化被覆を付着させたものからなる顔料酸化亜鉛芯生成物であることが判明している。更にこの特別な態様に関し、その被覆中に含まれている単一の水和金属酸化物の量は用いられた特定の水和金属酸化物に依存するが、一般にその量は、顔料酸化亜鉛芯粒子の重量に基づき、約0.1～約25重量%、好ましくは約1～約15重量%の範囲になるであろう。

单一の水和金属酸化物の被覆層及び水不溶性金属石鹼

のカプセル化被覆が上に付着された顔料酸化亜鉛芯粒子からなる上述の組成物の製造は、少なくとも二つの異なった水和金属酸化物の明確な別々の被覆及び水不溶性金属石鹼の任意的カプセル化被覆が上に付着された酸化亜鉛芯粒子からなる被覆された顔料酸化亜鉛芯粒子を製造する場合について上で述べたと実質的に同じ方法を用いて行なうことができる。この特定の態様の組成物を製造する方法は、直ぐ上で述べた方法とは、酸化亜鉛芯粒子上への単一の水和金属酸化物被覆の付着が完了した後、飽和又は不飽和モノカルボン酸の水溶性アルカリ金属塩及び水溶性金属塩の添加を直ちに開始する点で異なっている。上で述べた方法の場合のように、加熱されたスラリーをその時上昇させた温度（例えば、約60℃～約95℃）に、スラリー中に含まれている水和金属酸化物被

30 覆顔料酸化亜鉛粒子の上へ金属石鹼を形成沈着させるのに充分な時間維持する。この場合も、沈着金属石鹼のカプセル化被覆が硬化した後、得られた被覆顔料酸化亜鉛生成物を慣用的方法を用いて回収することができる。

本発明の更に別の態様として、重合体樹脂成分及び紫外線に対する安定化に有効な量の上述の紫外線吸収性で化学的に不活性な酸化亜鉛組成物からなる紫外線安定化重合体樹脂組成物が与えられる。本発明の重合体樹脂組成物を製造するのに有用な重合体樹脂成分は、広義には紫外線により劣化を受け易く、保護及び装飾被覆、フィルム及びシート、及び他の成形、押出し、又はカレンダー掛け製品の如き、そのような重合体樹脂から製造することができる製品へ製造するのに有用などのような重合体樹脂材料からなっていてもよい。本発明のこの態様のための重合体樹脂成分には、ポリオレフイン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリ（ビニル芳香族）樹脂、ポリ（ハロゲン化ビニル）樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂等の如き既知の重合体樹脂が含まれるであろう。そのような重合体樹脂の代表的な例には、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレン樹

40

50

脂等の如きポリオレフイン樹脂；ポリ（アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（メチルアクリレート）、ポリ（エチルアクリレート）、ポリ（プロピルアクリレート）、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（アクリルアミド）、ポリ（アクリル酸／アクリルアミド）、ポリ（アクリル酸／メチルアクリレート）等の如きアクリル樹脂；ポリ（エチレンテレフタレート）及びポリ（ブチレンテレフタレート）等の如きポリエステル；ナイロン6、及びナイロン66等の如きポリアミド樹脂；ポリ（エピクロロヒドリン／ビスフェノールA）等の如きエポキシ樹脂、及びそれらのエステルで、ポリ（エピクロロヒドリン／ビスフェノールA）の、脂肪酸、ロジン酸、トール油酸又はそれらの混合物によるエステル化により製造されたエポキシ樹脂エステルの如きエスエル；ホルムアルデヒドと、フェノール、レゾルシノール、クレゾール、キシレノール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール等との反応により製造されるものの如きフェノール樹脂；ポリスチレンの如きポリ（ビニル芳香族）、及びそれらの共重合体及び三元重合体で、ポリ（スチレン・アクリロニトリル）樹脂、ポリ（スチレン・ブタジエン・アクリロニトリル）樹脂等の如き共重合体及び三元重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、ビスフェノールA（4'，4'-イソプロピリデンジフェノール）等の如きジヒドロキシ脂肪族及び芳香族单量体のホスゲン化、又はそのようなジヒドロキシ脂肪族及び芳香族单量体の、ビスフェノールAポリカーボネートを生成させるビスフェノールAとジフェニルカーボネートとのエステル交換で代表されるようなジアルキル又はジアリールカーボネートとの塩基触媒エステル交換により得られるものの如きポリカーボネート樹脂；及びグリコール類及びヒドロキシ末端ポリエステル及びポリエーテルの如き二官能性又は多官能性ヒドロキシ化合物と、二官能性又は多官能性ジイソシアネートとの反応により得られるポリウレタン樹脂が含まれるが、それらに限定されるものではない。

しかし、本発明の特に有用な紫外線安定化重合体組成物は、重合体樹脂成分がポリ（ハロゲン化ビニル）からなる場合の樹脂組成物である。重合体樹脂成分として用いるのに好ましいポリ（ハロゲン化ビニル）樹脂には、ポリ（塩化ビニル）単独重合体樹脂の他、塩化ビニル单量体と、例えは他の不飽和ハロゲン化炭化水素、スチレン及びそれらのハロゲン化誘導体、ビニルエステル及びエーテル、オレфин、ジエン、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル及び他の誘導体、オレфин、ジカルボン酸及びそのエステルの如き第二单量体との共重合から得られるポリ（塩化ビニル）共重合体樹脂が含まれる。そのような共重合可能な第二单量体即ちコモノマーの代表的な例には、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ビニルイソブチルエーテル、エチレン、プロピレン、イ

ソブレン、ブタジエン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート等が含まれる。典型的には市販のポリ（塩化ビニル）共重合体樹脂は、共重合されたコモノマーを約2～約20重量%含んでいる。本発明の紫外線安定化重合体樹脂組成物中の重合体樹脂成分として有用なポリ（塩化ビニル）単独重合体及び共重合体樹脂についての一層詳細な記述は、カーク・オスマー、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー、第2版（1968）、第21巻、第369頁～第379頁及び第402頁～第405頁に見出される（それらの教示は参考のため全体的にここに入れてある）。本発明の紫外線安定化重合体樹脂組成物を製造するのに有用な特別なポリ（塩化ビニル）樹脂は、固いポリ（塩化ビニル）単独重合体樹脂である。

上で述べた如く、本発明の重合体樹脂組成物は、重合体樹脂成分と、紫外線に対する安定化に有効な量のここに記載した紫外線吸収性の被覆された顔料酸化亜鉛組成物とを含む。典型的にはこれらの重合体樹脂組成物は、その重合体樹脂組成物中の重合体樹脂成分の100重量部に基づき約2～約20重量%の顔料酸化亜鉛組成物を含むであろう。特に上記ポリ（塩化ビニル）樹脂に関し、これらの量は同じ量の顔料二酸化チタンと実質的に同程度の紫外線安定性を与えるが、顔料酸化亜鉛組成物を使用すると、顔料二酸化チタンを用いた場合に伴われる前述の欠点を与えることにはならないことが驚いたことに見出されている。即ち、本発明の顔料酸化亜鉛組成物をポリ（塩化ビニル）樹脂中に配合して本発明の重合体樹脂組成物を形成すると、同じ量の二酸化チタン及び着色剤を含むポリ（塩化ビニル）樹脂組成物に比較して、著しく一層暗い色調又は色を得ることができる。本発明の顔料酸化亜鉛組成物を用いることによって、顔料二酸化チタンを含む重合体樹脂組成物の場合と同じ明るい色調又は色を得ることもできるが、着色剤の濃度は実質的に一層低くてよい。

本発明の紫外線安定化重合体樹脂組成物は、当分野で知られている他の慣用的添加剤を含んでいてもよい。そのような慣用的な添加物の代表的な例には、熱安定化剤、耐衝撃性改良剤、潤滑剤又は処理酸、充填剤、有機及び無機の両方の着色顔料、及び可塑剤が含まれるが、それらに限定されるものではない。これらの成分は、重合体樹脂組成物中に、例えば、押し出し機、バンパリー又は乾燥粉末混合を含めた慣用的混合法により配合することができる。

上述の如く、特に有用な紫外線安定化重合体樹脂組成物は、好ましくは重合体樹脂成分としてポリ（塩化ビニル）樹脂を含む組成物である。そのような本発明の顔料酸化亜鉛組成物を含有するポリ（塩化ビニル）樹脂組成物は、一層一般に用いられている二酸化チタンに対する完全又は部分的代替物として、処理中の優れた安定性及び太陽に露出した時の優れた紫外線安定性を示す。本発明の顔料酸化亜鉛を含むポリ（塩化ビニル）樹脂組成物

の安定性は全く思いがけないものであり、驚くべきものである。何故なら未処理酸化亜鉛は、ポリ(塩化ビニル)樹脂の脱塩化水素を促進すると考えられていたからである。従って、本発明の処理した顔料酸化亜鉛がポリ(塩化ビニル)樹脂の脱塩化水素を促進する能力がないことが示されていることに基づき、これらの処理された顔料酸化亜鉛は本質的に化学的に不活性であると考えられる。

次の実施例は本発明の種々の態様を例示するものである。これらの実施例中全ての部又は%は、特に別に指示しない限り重量による。

#### 実施例 1

この実施例は、本発明の更に別の態様を構成する方法を用いた典型的な本発明の被覆された顔料酸化亜鉛組成物の製造を例示するものである。

ジンク・コーポレーション・オブ・アメリカ (Zinc Corporation of America) により製造され、カドックス (Kadox) 930の等級記号を有する酸化亜鉛600gをワーリング混合機中約30重量%の固体含有量を有するスラリーを生ずるのに充分な水中に分散した。このスラリーへ約3.25:1の $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比及び242g/ $\ell$ の $\text{SiO}_2$ 濃度を有する珪酸ナトリウム溶液を分散剤として、酸化亜鉛の重量に基づき0.06%の $\text{SiO}_2$ を与えるに充分な量で添加した。スラリーは、7.9のpH、及びRVT型ブルックフィールド粘度計で2番スピンドルを用いて測定して14cpsの粘度をもっていた。

次ぎにスラリーを、攪拌器及び温度センサーを具えたステンレス鋼製ビーカーに移した。スラリーを約90°Cの温度へ加熱し、残りの処理工程中この温度に維持した。スラリーのpHを5NのNaOH溶液1mlを用いて9.0に調節した。

スラリーpHの調節に続き、上記珪酸ナトリウム溶液を更に添加し始め、119分の時間に亘って継続し、約8%の $\text{SiO}_2$ を含む緻密な無定形シリカを付着させた。この期間中、スラリーのpH変化は10重量%の硫酸溶液を同時ではあるが、別に添加することにより調節した。スラリーのpH変動を調節するやり方は次の通りであった：珪酸ナトリウム溶液添加期間の最初の15分間は、スラリーのpHを9.0±0.25の範囲に維持するのに充分な量の硫酸溶液を添加した；次の15分間は、スラリーのpHを9.5±0.25の範囲に維持するのに充分な量の硫酸溶液を添加した；そして第三の15分間は、スラリーのpHを9.75±0.25の範囲に維持するのに充分な酸を添加した。付着期間の残りの74分間に亘って、スラリーのpHを10.0±0.25の範囲に維持するように硫酸を添加し続けた。

珪酸ナトリウムの添加が完了した後、更に硫酸を添加して更にスラリーのpHを30分間に亘って再び約6.0へ調節した。228g/ $\ell$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度を有するアルミニ酸ナトリウム溶液を、次にシリカ被覆酸化亜鉛の上に約2重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む沈着アルミナ被覆を付着させるのに充分

な量で20分間に亘ってスラリーへ導入した。この時間中、95重量%の硫酸溶液を同時ではあるが別に添加することによりスラリーのpHを6.0±0.5の範囲に維持した。

アルミニ酸ナトリウム溶液の添加が終わった後、スラリーを90°Cで15分間熟成し、次に沪過した。得られた沪津を洗浄し、副生成物の硫酸ナトリウムを除去し、105°Cで一晩乾燥し、そして微粉碎した。回収された顔料組成物は、顔料酸化亜鉛の芯と、その上に付着した約8重量%の $\text{SiO}_2$ を含む緻密な無定形シリカの第一被覆と、約2重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む沈着アルミナの第二被覆とを有する粒子からなっていた。上で製造した顔料酸化亜鉛組成物は、下の実施例6~10で示すように優れた化学的不活性さを示し、拡散反射分光分析により決定して約390nmの波長で光吸収が鋭く上昇し始め、約380nmの波長で高原状態の所に達する吸収によって証明されるように希望の紫外線特性を示す。この高原状態の所は紫外線吸収の最大吸収を表し、約290nmより低い所まで続く。

#### 実施例 2

この実施例は、シリカ・アルミナ被覆顔料酸化亜鉛に、金属石鹼、即ちステアリン酸亜鉛のカプセル化被覆を上に付着させたものを製造することからなる本発明の更に別の態様を例示する。

ジンク・コーポレーション・オブ・アメリカにより製造され、カドックス930の等級記号を有する酸化亜鉛5.000gを四枚羽根(ピッチ45)タービン攪拌器を用いて約30重量%の固体含有量を有するスラリーを生ずるのに充分な水中に分散した。このスラリーを約90°Cの温度へ加熱し、残りの処理工程中この温度に維持した。スラリーのpHを5NのNaOH溶液5.2mlを用いて約9.0の値に調節した。

スラリーpHの調節に続き、約3.25:1の $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ の重量比及び240g/ $\ell$ の $\text{SiO}_2$ 濃度を有する珪酸ナトリウム溶液を添加し始め、120分の時間に亘って継続し、約8重量%の $\text{SiO}_2$ を含む緻密な無定形シリカの第一被覆を酸化亜鉛の上に付着させた。この期間中、スラリーのpH変化は10重量%の硫酸溶液を同時ではあるが別に添加することにより調節した。スラリーのpH変動を調節するやり方は次の通りであった：珪酸ナトリウム溶液添加期間の最初の15分間は、スラリーのpHを9.0±0.25の範囲に維持するのに充分な硫酸溶液を添加した；次の15分間は、スラリーのpHを9.5±0.25の範囲に維持するのに充分な硫酸溶液を添加した；そして第三の15分間は、スラリーのpHを9.75±0.25の範囲に維持するのに充分な硫酸溶液を添加した。珪酸ナトリウム添加及び付着期間の残りの75分間に亘って、スラリーのpHを10.0±0.25の範囲に維持するように硫酸を添加し続けた。

珪酸ナトリウムの添加が完了した後、95重量%の硫酸溶液を用いてスラリーのpHを30分間に亘って再び約6.0の値へ調節した。280g/ $\ell$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度を有するアルミニ酸ナトリウム溶液を、次にシリカ被覆酸化亜鉛粒子の上

に約2重量%の沈着アルミナを含む第二被覆を付着させるのに充分な量で20分間に亘ってスラリーへ導入した。この時間中、95重量%の硫酸溶液を同時ではあるが別に添加することによりスラリーのpHを $6.0 \pm 0.5$ の範囲に維持した。

アルミニ酸ナトリウム溶液の添加が終わった後、スラリーを15分間熟成し、それが終わったときスラリーのpHは6.2であった。次にそのスラリーへ50gのステアリン酸ナトリウムを含む熱（即ち80°C）ステアリン酸ナトリウム溶液1,856mlを添加した。ステアリン酸ナトリウム溶液の添加が完了した時、スラリーのpHは6.6であった。この時点で、200mlの硝酸亜鉛溶液をスラリーへ添加し、それによってシリカ・アルミナ被覆顔料酸化亜鉛粒子の上にステアリン酸亜鉛約1重量%のカプセル化被覆を形成し、沈着させた。硝酸亜鉛溶液の添加により6.3の値に低下していたスラリーのpHを、5N NaOH溶液を34.8ml添加することにより7.0の値へ調節した。

次にスラリーを沪過し、得られたシリカ・アルミナ・ステアリン酸亜鉛被覆顔料酸化物亜鉛の沪滓を洗浄し、副生成物のナトリウム塩を除去し、105°Cで一晩乾燥し、そして微粉碎した。回収された顔料組成物は、顔料酸化亜鉛の芯と、その上に付着した約8重量%の緻密な無定形シリカを含む第一被覆と、約2重量%の沈着アルミナを含む第二被覆と、約1重量%の沈着ステアリン酸亜鉛を含む第三の被覆即ちカプセル化被覆とを有する粒子からなっていた。上で製造した顔料酸化亜鉛組成物は、下の実施例6～10で示すように優れた化学的不活性をもっていた。この組成物は、約400nmの波長で光吸収が鋭く上昇し始め、330～380nmの範囲の波長で高原状態の所に達する吸収によって説明されるように希望の紫外線吸収特性を示していた。

### 実施例3

この実施例は、本発明の更に別の組成物の製造を例示する。この実施例では顔料酸化亜鉛粒子の上に緻密な無定形シリカの被覆及びステアリン酸亜鉛のカプセル化被覆を付着させたものからなる顔料生成物を製造する。

この実施例3では、約8重量%の緻密な無定形シリカを含む被覆と、約2重量%のステアリン酸亜鉛を含むカプセル化被覆とが上に付着された顔料酸化亜鉛生成物が、上の実施例2で用いたのと実質的に同じ材料及び方法及び条件を用いて製造された。異なっていた点は、この実施例3ではアルミナ沈着工程が省略され、ステアリン酸亜鉛のカプセル化被覆が、緻密な無定形シリカを被覆した顔料酸化亜鉛粒子の上に直接付着された点だけであった。得られた顔料酸化亜鉛組成物は、下の実施例6～10で示すように優れた化学的不活性をもっていた。

### 実施例4

本発明の組成物の更に別の例のものを製造した。この実施例4では顔料酸化亜鉛粒子の上に、緻密な無定形シリカの第一被覆と、沈着アルミナの第二被覆と、ロジン

酸カルシウムの第三被覆即ちカプセル化被覆を付着させたものからなる顔料生成物を製造した。

この実施例4では、約8重量%の緻密な無定形シリカを含む第一被覆と、約2重量%の沈着アルミナを含む第二被覆が上に付着された顔料酸化亜鉛生成物が、上の実施例1で用いたのと実質的に同じ量の材料及び処理方法を用いて最初に製造された。しかし、この実施例ではスラリーから被覆顔料を分離する前に、或る量の95重量%の硫酸溶液を添加することによりスラリーのpHを6.0の値へ調節した。このpH調節したスラリーへ、次に水酸化ナトリウム鹹化樹脂酸の溶液600mlを添加した。この溶液は、20gのステイベルイト(Staybelite)樹脂〔ハーキュレス社(Hercules, Inc.)により製造されたもの〕を、5.6gの水酸化ナトリウムを含む水600ml中に溶解することにより調製され、約80°Cの温度へ加熱された。この鹹化溶液を添加すると同時に、塩化カルシウム7.7gを含む水溶液50mlをスラリーへ添加した。両方の溶液、即ち樹脂酸の鹹化溶液と塩化カルシウム溶液とは、約10分以内にそれらの添加を完了するのに充分な流量で添加された。

得られた緻密な無定形シリカ、沈着アルミナ、及びロジン酸カルシウムを被覆した顔料酸化亜鉛粒子を次に沪過により回収した。得られた湿潤沪滓を洗浄して水溶性副生成物のナトリウム塩を除去した後、105°Cで一晩乾燥し、微粉碎して希望の粒径の粒子にした。前の実施例1及び2の場合と同様に、得られた被覆顔料酸化亜鉛生成物は、優れた化学的不活性を示し、約400nmで鋭く上昇し、約330～約380nmの範囲で高原状態の部分に達する光吸収を示していた。

### 実施例5

本発明の組成物の更に別な例として、次の被覆顔料酸化亜鉛生成物を製造した。

シンク・コーポレーション・オブ・アメリカにより製造され、カドックス930の記号を有する酸化亜鉛1,500gを、この場合も四枚羽根タービン攪拌器を用いて水中に分散させた。得られたスラリーは、中に分散された30重量%の固体酸化亜鉛を含んでいた。約3.25:1のSiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>Oの重量比及び242g/lのSiO<sub>2</sub>濃度を有する珪酸ナトリウム溶液を分散剤としてスラリーへ添加した。このスラリーを約80°Cの温度へ加熱し、残りの被覆工程中この温度に維持した。

pHが8.5の上記顔料酸化亜鉛のスラリーへ、29.1g/lの濃度でステアリン酸ナトリウムを含む熱（即ち80°C）ステアリン酸ナトリウム溶液2,500mlを添加した。このステアリン酸ナトリウム溶液の添加が完了した時、スラリーのpHは10.5へ上昇していた。次に硝酸亜鉛六水和物を352g/l含む硝酸亜鉛溶液100mlをスラリーへ添加した。この溶液の添加は40分間に亘って行なわれ、それが終わった時、スラリーのpHは6.7であることが測定された。得られたステアリン酸亜鉛被覆顔料酸化亜鉛粒子を

20分間に亘って硬化し、次に沪過によりスラリーから回収し、105°Cで一晩乾燥した。乾燥した生成物を微粉碎し、拡散反射分光分析法を用いて紫外線吸収について試験した。前の実施例1～5の場合のように、ステアリン酸亜鉛被覆顔料酸化亜鉛は、優れた化学的不活性さをもち、約400nmの所で明確な紫外線吸収端を示し、約330～380nmの波長で高原状の所に達する吸収を示していた。

#### 実施例6～10

これらの実施例は、上記実施例1～5で得られた被覆顔料酸化亜鉛組成物を、本発明の紫外線安定化樹脂組成物を製造するのに用いた場合を例示し、それら顔料酸化亜鉛組成物がその中に含まれている樹脂成分の劣化を促進する能力はないことを例示する。

これらの実施例の各々で、紫外線安定化重合体樹脂組成物は、実施例1～5の処理顔料酸化亜鉛組成物の一つ6.03gと、固いポリ（塩化ビニル）樹脂31.6g、テルモライト（Thermolite）T137（M&Tケミカルズ社から入手された錫系熱安定化剤）4.7g、ステアリン酸カルシウム4.0g、ホスタラブ（Hostalub）XL165〔ヘキスト・セラニーズ社（Hoechst Celanese Corp.）から入手された潤滑剤〕3.1g、K120Nアクリロイド（Acryloid）〔ローム・アンド・ハース社（Rohm&Haas Co.）から入手された処理助剤〕、及び塩素化ポリエチレン18.9gを含むポリ（塩化ビニル）副配合物67.0gとを乾式混合することにより調製した。次に乾式混合した混合物の各々をブランダー（Brabender）プラストグラフ（plastograph）混合器へ入れ、そこで120rpmの回転速度で180°Cの温度で7分間練り、弾力性のある練り状物にした。弾力性の練り状物中のポリ（塩化ビニル）の劣化の徴候は、ブランダーから取り出した時観察されなかった。上で調製された弾力性練り状物の各々の一部分を、193°Cの温度及び約30,000～約35,000psigの範囲のラム圧力でシートへ1分間ホットプレスした。シートをプレスから取り出\*

\*した時、完全に白色であり、シート中のポリ（塩化ビニル）の劣化は起きていなかったことを示していた。

#### 比較例

実施例6～10の各々で用いた手順を、同じ固いポリ（塩化ビニル）副配合物及びその同じ量を用いて繰り返した。但しその中に6.03gの被覆していない顔料酸化亜鉛を配合した。得られた弾力性練り状物をブランダーから取り出した時、無数の黒い斑点がその練り状物中に存在することが観察された。これらの黒色斑点は大きくなり続け、数分間の内にその練り状物は劣化して役に立たない黒色の塊になった。

この比較例は、被覆していない顔料酸化亜鉛は配合したポリ（塩化ビニル）樹脂の劣化を促進する傾向を本来持つことを例示している。これに対し、実施例1～5の処理した顔料酸化亜鉛組成物を夫々含む実施例6～10の各々の配合ポリ（塩化ビニル）樹脂は処理中完全に安定であることが分かった。これらの結果は、本発明の処理顔料酸化亜鉛組成物が化学的に不活性であること及びそれを配合したポリ（塩化ビニル）樹脂組成物が安定であることを明確に示している。

結局、本発明は紫外線吸収性の化学的に不活性な顔料酸化亜鉛組成物、それらの製造方法、及び前記顔料酸化亜鉛組成物を含有する良好な安定性を示す重合体樹脂組成物を与えるものである。本発明によって与えられる利点は全く予期しない驚くべきものである。このことは、慣用的未処理酸化亜鉛について知られていること、及び上で例示したような固いポリ（塩化ビニル）樹脂系配合物の場合のそのような未処理酸化亜鉛が重合体樹脂に及ぼす有害な影響を考えて見た場合に特によく分かる。

本発明を好ましい態様と考えられることに関して記述してきたが、本発明の本質及び範囲から離れることなく種々の変化を行えることは分かるであろう。

#### フロントページの続き

(72) 発明者 カウフマン、ジェームス ダブリュ。  
アメリカ合衆国73034 オクラホマ州エ  
ドモンド、サマーフィールド 2717

(56) 参考文献 特開 昭63-72620 (J P, A)  
特開 昭61-289012 (J P, A)  
特開 昭63-307119 (J P, A)  
特開 昭57-195769 (J P, A)  
特公 昭55-18467 (J P, B1)  
米国特許2068066 (U S, A)  
米国特許1946055 (U S, A)  
スウェーデン国特許公開219239 (S  
E, A)